

**Best Available Copy**  
**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2001-342556

(43)Date of publication of application : 14.12.2001

(51)Int.Cl.

C23C 14/08  
C23C 14/34  
H01L 21/316  
// C04B 41/87  
C04B 41/89

(21)Application number : 2000-163218

(71)Applicant : NATL INST OF ADVANCED  
INDUSTRIAL SCIENCE &  
TECHNOLOGY METI

(22)Date of filing : 31.05.2000

(72)Inventor : KIN TAIRA

(54) METHOD FOR MANUFACTURING THIN FILM OF ALUMINA CRYSTALLINE AT LOW TEMPERATURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a thin film of  $\alpha$ -phase alumina crystalline at a low temperature by a sputtering method.

SOLUTION: The method is a low-temperature process for manufacturing the thin film of alumina crystalline and particularly for manufacturing the thin film of  $\alpha$  phase alumina, which is the most stable and has the most superior characteristic in alumina crystalline phases, includes forming a thin film of chromium oxide crystalline on a substrate or a base material by a sputtering method beforehand and forming an alumina thin film on it.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 31.05.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3603112

[Date of registration] 08.10.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-342556  
(P2001-342556A)

(43) 公開日 平成13年12月14日 (2001. 12. 14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C 14/08		C 2 3 C 14/08	A 4 K 0 2 9
14/34		14/34	N 5 F 0 5 8
H 0 1 L 21/316		H 0 1 L 21/316	Y
			M
// C 0 4 B 41/87		C 0 4 B 41/87	F
審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 5 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-163218(P2000-163218)

(22) 出願日 平成12年5月31日 (2000. 5. 31)

(71) 出願人 301000011

経済産業省産業技術総合研究所長  
東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72) 発明者 金 平

愛知県名古屋市北区成願寺1丁目6番A-3704号

(74) 復代理人 100102004

弁理士 須藤 政彦

Fターム (参考) 4K029 AA06 AA08 AA09 BA43 BA44  
BB02 BC02 BD03 CA05 CA06  
FA01  
5F058 BA20 BD01 BD05 BF12 BF14  
BJ03

(54) 【発明の名称】 アルミナ結晶質薄膜の低温製法

(57) 【要約】

【課題】 アルミナ結晶質薄膜の低温製法を提供する。

【解決手段】 スパッタ法により酸化クロム結晶質薄膜をあらかじめ基板や母材に形成し、その上にアルミナ薄膜を形成するアルミナ結晶質薄膜の低温製法であって、特にアルミナ結晶相の中で、最も安定で、且つ特性の最も優れた $\alpha$ 相アルミナ薄膜の低温製法である。

【効果】 従来法よりはるかに低温でアルミナ結晶質薄膜、特にその $\alpha$ 相アルミナ薄膜が形成できる。形成温度の低温下により、選択できる基板や母材の種類は大きく広がり、機械産業、半導体産業などにおける耐摩耗、保護を目的とするアルミナハードコーティング、又は安価で、且つ高質のアルミナ基板を提供するなど、産業界への応用が大きく期待できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミナ結晶質薄膜の低温製法であって、スパッタ法によりあらかじめ酸化クロム下地薄膜を多結晶あるいは単結晶基板や母材に室温から800℃の範囲で形成し、その上にスパッタ法によりアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 結晶質薄膜を当該温度範囲で形成することを特徴とするアルミナ結晶質薄膜の低温製法。

【請求項2】 酸化クロムターゲット、及びアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ターゲットを不活性ガス中にスパッタすることを特徴とする請求項1記載のアルミナ結晶質薄膜の低温製法。

【請求項3】 クロム (Cr) 金属ターゲット、及びアルミニウム (Al) 金属ターゲットを酸素を含む放電ガス中に反応性スパッタすることを特徴とする請求項1記載のアルミナ結晶質薄膜の低温製法。

【請求項4】 アルミナ結晶質薄膜が、 $\alpha$ 相アルミナ薄膜である、請求項1、請求項2、又は請求項3記載のアルミナ結晶質薄膜の低温製法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、アルミナ結晶質薄膜の低温製法に関するものであり、さらに詳しくは、機械産業、半導体産業などにおける耐摩耗、保護を目的とするアルミナハードコーティング、又は安価で且つ高質のアルミナ基板を提供するためのアルミナ結晶質薄膜の低温形成技術に関するものであり、特に、最も特性が優れ、且つ安定性のよい $\alpha$ 相アルミナ薄膜の低温形成技術に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、CVD法（化学蒸気堆積法）による $\alpha$ 相アルミナ薄膜の形成には、通常、基板を1000℃程度の高温にする必要があるため、被膜される母材の種類が大きく限られていた。近年、アルミナ薄膜の形成温度を下げるために幾つかのPVD法（物理蒸気堆積法）が開発されているが、たとえ、工業化に適切であるパルス直流マグネトロンスパッタ法による $\alpha$ 相アルミナ薄膜形成においても、最低760℃の基板温度が不可欠である〔1〕O. Zywitzky, G. Hoetsch, F. Fietzke, and K. Goedicke: Surface and Coatings Technology, Vol. 82, (1995) 169〕。これと類似な方法として、低温形成を目的に開発されたイオン化マグネトロンスパッタ法によるアルミナ結晶質薄膜の形成について、基板温度が500℃まで下がったと報告されているが、形成物の結晶相は、 $\alpha$ 相ではなく、準安定相である $\kappa$ 相アルミナである〔2〕J. Schneider, W. Sproul, A. Voevodin, and A. Matthews: J. Vac. Sci. Technol., A15, (1997) 1〕。上記のように、従来、CVD法による $\alpha$ 相

アルミナ薄膜の形成に1000℃、また、PVDスパッタ法による $\alpha$ 相アルミナ薄膜形成に760℃という高温が必要とされているため、アルミナ結晶質薄膜の応用範囲が大きく限られていた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 このような状況の中で、本発明者は、アルミナ薄膜の低温製法を開発することを目標として、工業生産に適切であるスパッタ法を用いて鋭意研究を積み重ねた結果、酸化クロム結晶質薄膜をあらかじめ基板や被膜される母材に形成し、その上にアルミナ結晶質薄膜を形成することにより所期の目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、アルミナ結晶質薄膜のスパッタ法による新規低温製法を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するために、本発明では、以下のような構成が採用される。

(1) アルミナ結晶質薄膜の低温製法であって、スパッタ法によりあらかじめ酸化クロム下地薄膜を多結晶あるいは単結晶基板や母材に室温から800℃の範囲で形成し、その上にスパッタ法によりアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 結晶質薄膜を当該温度範囲で形成することを特徴とするアルミナ結晶質薄膜の低温製法。

(2) 酸化クロムターゲット、及びアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ターゲットを不活性ガス中にスパッタすることを特徴とする前記(1)記載のアルミナ結晶質薄膜の低温製法。

(3) クロム (Cr) 金属ターゲット、及びアルミニウム (Al) 金属ターゲットを酸素を含む放電ガス中に反応性スパッタすることを特徴とする前記(1)記載のアルミナ結晶質薄膜の低温製法。

(4) アルミナ結晶質薄膜が、 $\alpha$ 相アルミナ薄膜である、前記(1)、(2)又は(3)記載のアルミナ結晶質薄膜の低温製法。

## 【0005】

【発明の実施の形態】 続いて、本発明についてさらに詳細に説明する。本発明は、前記のように、酸化クロム結晶質薄膜をあらかじめ基板や被膜される母材に形成し、その上にアルミナ結晶質薄膜を低温で製造する方法に関するものである。また、本発明は、酸化クロム及びアルミナのような化合物ターゲットを用いて、不活性ガスのみでスパッタすること、あるいはクロム (Cr) 及びアルミニウム (Al) 金属ターゲットを用いて酸素を含む不活性ガス中に反応性スパッタすることによりアルミナ結晶質薄膜を低温で製造する方法に関するものである。さらに、本発明は、上述の方法により、アルミナ結晶相の中で、最も安定で、且つ特性の最も優れる $\alpha$ 相アルミナ薄膜を製造する方法に関するものである。

【0006】 上記のスパッタ方法により、酸化クロム（例えば、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ）結晶相薄膜が室温から800℃

の範囲で形成される。下地薄膜としての $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 結晶は、 $\alpha$ アルミナと同じ結晶構造を持ち、かつ格子常数の差がわずか数パーセントであることから、酸化クロム下地薄膜を基板や母材に形成することにより、結晶学的にはその上にアルミナ結晶質薄膜、特に $\alpha$ 相アルミナ薄膜の形成が容易になるという効果が得られる。また、酸化クロム結晶は、硬度、耐摩耗特性などの機械的特性がアルミナと類似していることや、下地薄膜としてわずかの厚さしかないことから、アルミナ結晶質薄膜の全体的特性に大きな影響がない利点がある。

【0007】上記の方法の中で、酸化クロム及びアルミナ化合物ターゲットを用いて不活性ガスのみでRFスパッタする方法の場合は、操作は極めて簡単である上、形成された薄膜は、ターゲット組成とほとんど一致したストイキオメトリックな酸化クロム及びアルミナとなる。ただし、化合物ターゲットを用いたRFスパッタでは、成膜率がやや低いということがある。それをより改善するために、クロム及びアルミニウム金属ターゲットを用いて酸素を含む不活性ガス中に反応性直流あるいはRFスパッタする方法が採用される。この方法では、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 結晶及びアルミナ結晶を形成できるようにプロセスを最適化する必要があり、特に酸素と不活性ガスの比率を精密に制御することが、所望の薄膜材料を製造する上で最も重要である。本発明の方法において、多結晶あるいは単結晶基板、その他の母材が使用されるが、それらの種類は特に制限されない。

【0008】上記の薄膜作製には、汎用のスパッタ装置が用いられるが、本発明で最も重要なポイントは、酸化クロムを下地薄膜としたアルミナ結晶質薄膜の低温製法であって、上記の方法が実施できる装置であれば、その種類を問わず使用することが可能であり、装置については、特に限定されるものではない。

【0009】上記の薄膜作製には、酸化クロム下地薄膜として、例えば、結晶形態の $\text{Cr}_2\text{O}_3$ が用いられるが、その他、 $\text{CrO}$ 、 $\text{Cr}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CrO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CrO}_3$ などを用いることが可能であり、本発明において、酸化クロム下地薄膜は、いかなる酸化クロム化合物であってもよく、その種類は、特に限定されるものではない。また、上記の薄膜作製には、下地化合物ターゲットに、例えば、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ が使われるが、その他、 $\text{CrO}$ 、 $\text{Cr}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CrO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CrO}_3$ などを用いることが可能であり、本発明において、下地化合物ターゲットは、酸化クロム化合物ターゲットであればよく、その種類は、特に限定されるものではない。さらに、上記の薄膜作製には、金属ターゲットに、例えば、純粋なクロム(Cr)金属が使われるが、他の金属(例えば、アルミニウム)と合金化されたものを用いることが可能であり、本発明において、クロム金属ターゲットは、純粋なクロム金属だけでなく、クロムを主成分とするいかなる合金ターゲットであってもよく、その種

類は特に限定されるものではない。

【0010】上記方法によるアルミナ結晶質薄膜の低温製法は、次のような特徴を有する。

(1) 約200℃の基板温度付近から $\alpha$ 相アルミナ薄膜の形成が認められる。

(2) 緻密な構造を持つ $\alpha$ 相アルミナ薄膜が形成される。

【0011】

【実施例】続いて、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

#### 実施例1

##### (1) 方法

本実施例では、薄膜作製に汎用型マグネトロンスパッタ装置を用いた。当該装置には、カソード3基まで配置でき、それぞれに高周波電源又は直流電源で任意に電力制御ができる。基板が回転でき、基板温度が室温から80℃まで精密に設定される。カソードの一基に市販の酸化クロムターゲット( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\phi 50\text{mm}$ 、純度99.9%)、もう一基に市販のアルミナターゲット( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\phi 50\text{mm}$ 、純度99.99%)を設置した。真空系を $2.5 \times 10^{-6}\text{Pa}$ 以下に排気した後、アルゴンガスのみを導入して、全圧0.1Paで30分プレススパッタ後、成膜を行った。基板温度を室温から80℃までの範囲に設定し、基板としてガラス、シリコン単結晶、サファイア、などを使用した。

【0012】すなわち、まず酸化クロムターゲットに高周波電力150Wを加えて厚さ約200nmの $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 薄膜を基板上に形成した。X線回折法によって各温度で形成された酸化クロム薄膜を分析した。

【0013】さらに、酸化クロム結晶質薄膜をあらかじめ200nm程度コーティングしてから、アルミナターゲットに同じく150Wの高周波電力を加えてスパッタを行い、アルミナ薄膜を厚さ300nm程度形成した。形成された多層構造を持つ薄膜をX線回折法により結晶相の同定を行った。

##### 【0014】(2) 結果

上記の方法によりシリコン基板上に形成された酸化クロム薄膜のX線回折パターンを図1に示す。室温から60℃まで $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 結晶質薄膜の形成が確認された。また、上記の方法でシリコン基板上に作成された酸化クロム/アルミナ多層薄膜のX線回折パターンを図2に示す。図1と比べるとわかるように、200℃程度から酸化クロム以外の回折ピークがみられ、JCPDS標準と照合した結果から、生成物は、 $\alpha$ アルミナ薄膜であることが明らかである。また、クロム金属ターゲット及びアルミニウム金属ターゲットを酸素を含む不活性ガス中に反応性スパッタして、同様に分析した結果、同様の結果が得られた。

##### 【0015】比較例1

上記実施例1において、酸化クロム下地薄膜を使わず

に、アルミナターゲットに同じく150Wの高周波電力を加えて直接にシリコン基板上にアルミナ薄膜を厚さ300nm程度形成した。室温から700℃まで各温度で形成されたアルミナ薄膜のX線回折パターンを図3に示す。いずれも鮮明な回折ピークが見られず、700℃までアルミナ結晶相の形成が見られなかった。

【0016】以上、本発明を実施例に基づいて説明したが、本発明は前記した実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載した構成を変更しない限りどのようなようにでも実施することができる。

【0017】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明は、室温から結晶相が形成でき、且つアルミナ結晶と極めて類似な結晶構造を持つ酸化クロムをあらかじめ基板上に被膜し、その上にアルミナ薄膜を形成するアルミナ結晶質薄膜の新規低温製法に係るものであり、本発明により、

1) 従来よりもはるかに低温でアルミナ結晶質薄膜、特に一番安定で且つ特性の優れた $\alpha$ 相アルミナ薄膜が形成できる、2) 形成温度の低温下により、選択できる基板や母材の種類は大きく広がる、3) それにより、機械産業、半導体産業などにおける耐摩耗、保護を目的とするアルミナハードコーティング、又は安価で、且つ高質のアルミナ基板を提供するなど、産業界への応用が大大きく期待される、という効果が奏される。

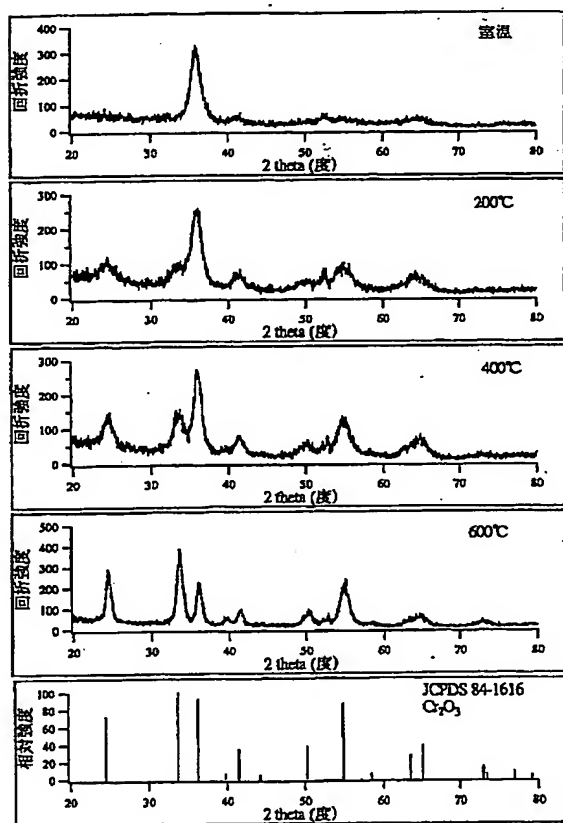
【図面の簡単な説明】

【図1】シリコン基板上に各温度で形成された酸化クロム薄膜のX線回折パターンを示す。

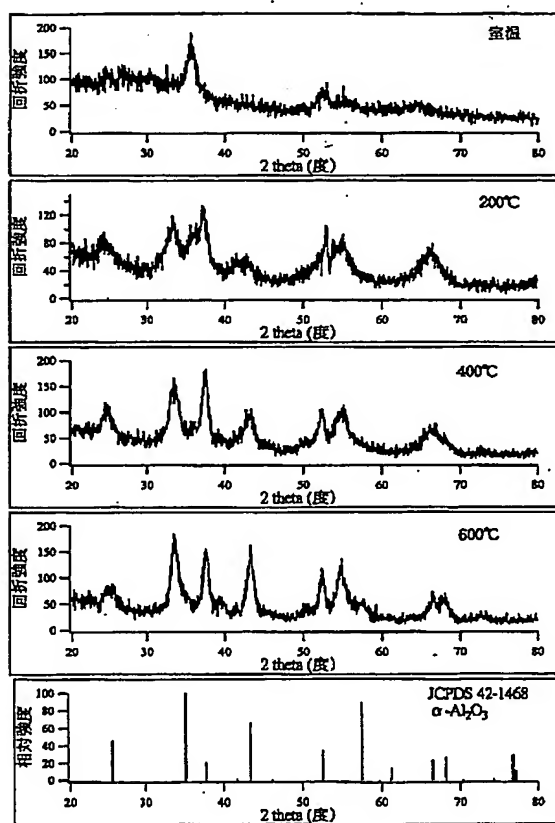
【図2】シリコン基板上に各温度で形成された酸化クロム／アルミナ多層薄膜のX線回折パターンを示す。

【図3】シリコン基板上に各温度で形成されたアルミナ薄膜のX線回折パターンを示す。

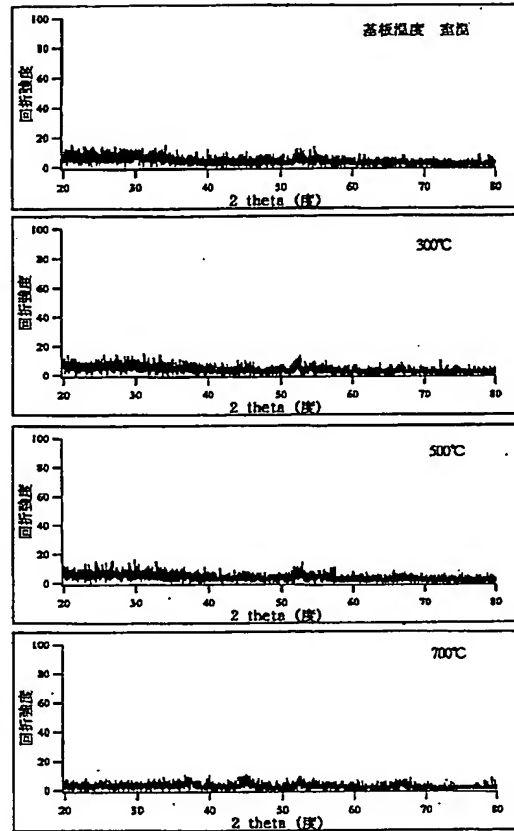
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
C 0 4 B 41/89

識別記号

F I  
C 0 4 B 41/89

テ-マコ-ト (参考)  
Z

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant:

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**